

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-69044

(P2002-69044A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 C 211/61		C 0 7 C 211/61	3 K 0 0 7
13/62		13/62	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0
	6 2 0		6 2 0
	6 4 5		6 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-255141(P2000-255141)

(22)出願日 平成12年8月25日(2000.8.25)

(71)出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細川 地潮
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 岩隅 傑裕
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100078732
弁理士 大谷 保
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
4H006 AA01 AA03 BU48 EA37

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 耐熱性が高く、高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規炭化水素化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される新規炭化水素化合物、並びに少なくとも発光層を有する有機化合物膜の少なくとも一層が該新規炭化水素化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

X_n-Ar₁ . . . (1)

(式中、Ar₁は、置換もしくは未置換の炭素原子数6~40の芳香族環基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~40のアリールアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~60のジアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~60のトリアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数3~40の複素環基又は置換もしくは未置換のエテニレン、Xはフルオランタン構造を有する一価の基、nは2~4の整数である。)

【特許請求の範囲】

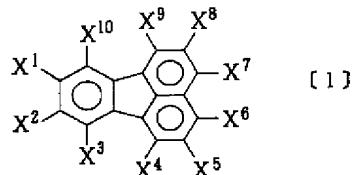
【請求項1】 下記一般式(1)で表される新規炭化水素化合物。



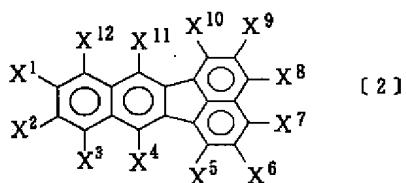
(式中、 Ar_1 は、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40の芳香族環基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のジアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のトリアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数3～40の複素環基又は置換もしくは未置換のエテニレン、 X はフルオランテン構造を有する一価の基、 n は2～4の整数である。)

【請求項2】 前記 X が下記一般式〔1〕～〔3〕に示す構造を有する化合物の一価の基であることを特徴とする請求項1に記載の新規炭化水素化合物。

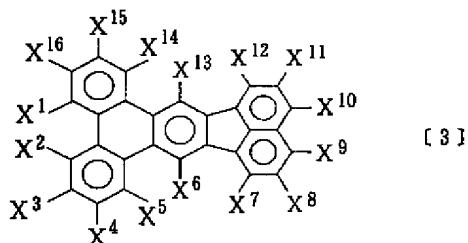
【化1】



〔1〕



〔2〕



〔3〕

〔一般式〔1〕～〔3〕式中、 X^1 ～ X^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニルオキシ基、置換もしくは未置換の直

鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～30のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOR^1$ 基(基中、 R^1 は水素原子、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基を表す)、 $-COR^2$ 基(基中、 R^2 は水素原子、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基、又はアミノ基を表す)、 $-OOCR^3$ 基(基中、 R^3 は、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基を表す)を表し、さらに X^1 ～ X^{16} のうち、隣接する基及び各基の置換基は、互いに結合して、置換もしくは未置換の炭素環を形成してもよい。〕

【請求項3】 一对の電極間に、少なくとも発光層を有する单層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物膜の少なくとも一層が請求項1又は2に記載の新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一对の電極間に、少なくとも発光層を有する单層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光層が請求項1又は2に記載の新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 一对の電極間に、少なくとも発光層を有する单層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、電子注入層又は正孔注入層が請求項1又は2に記載の新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記発光層と電極との間に無機化合物層を設けたことを特徴とする請求項4に記載の有機エレ

トロルミネッセンス素子。

【請求項7】前記発光層に、発光中心として締合多環芳香族誘導体を含有することを特徴とする請求項3～6のいづれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規炭化水素化合物及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、耐熱性が高く、高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規炭化水素化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。特に、最近では、高耐熱性と高効率を両立させる有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する化合物が開発されている。例えば、特開平8-12600号公報にはフェニルアントラセン化合物及びこれを用いた素子が開示され、ガラス転移温度を140℃以上とすることにより耐熱性を改良しているが、輝度/電波密度/10で算出される発光効率が2cd/A程度と低く、改良が求められていた。また、特開平10-72579号公報には、アミノアントラセン化合物及びそれを用いた素子が開示され、発光効率が改善されているが、耐熱性が十分ではなかった。さらに、特開平10-189247号公報には、フルオランテン系化合物を用いた素子が開示されているが、フルオランテン系化合物の单量体からなる化合物であるため、耐熱性の改良が不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、耐熱性が高く、高発光効率の有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規炭化水素化合物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子)を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、フルオランテン構造にアリール構造が結合した新規炭化水素化合物を有機化合物膜に添加すると有機エレクトロルミネッセンス素子の耐熱性が向上し、さらに正孔輸送性及び電子輸送性が向上して高発光効率となることを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される新規炭化水素化合物、

$$X_n - Ar_1 \dots \quad (1)$$

(式中、Ar₁は、置換もしくは未置換の炭素原子数5

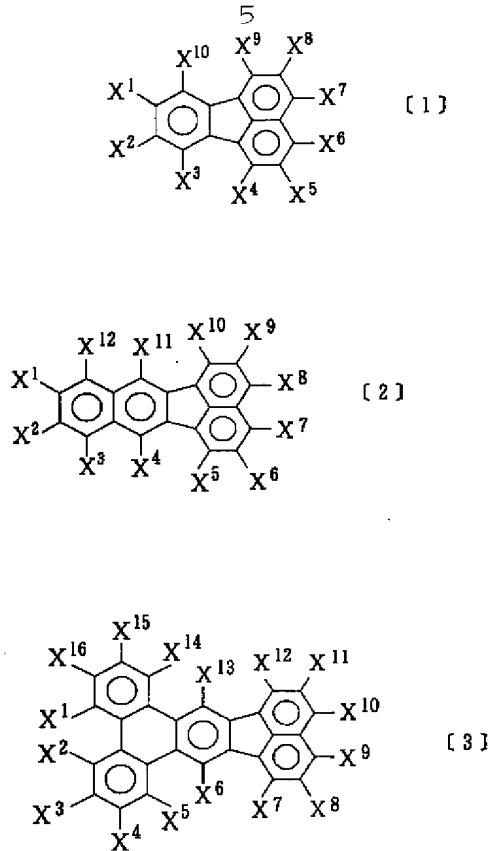
～40の芳香族環基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のジアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のトリアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数3～40の複素環基又は置換もしくは未置換のエチニレン、Xはフルオランテン構造を有する一価の基、nは2～4の整数である。)を提供するものである。また、本発明は、一对の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)であって、該有機化合物膜の少なくとも一層が前記新規炭化水素化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子をも提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の新規炭化水素化合物は、上記一般式(1)で表される。式中、Ar₁は、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40の芳香族環基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリールアミノ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のジアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のトリアミノアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数3～40の複素環基又は置換もしくは未置換のエチニレンである。Xはフルオランテン構造を有する一価の基、nは2～4の整数である。

【0007】該Xは、下記一般式〔1〕～〔3〕に示す構造を有する化合物の一価の基であることが好ましい。

【化2】



【0008】一般式〔1〕～〔3〕式中、 $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルコキシ基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニルチオ基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニルオキシ基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数2～30のアミノ基、シアノ基、水酸基、 $-COOR^1$ 基(基中、 R^1 は水素原子、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、又は置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基を表す)、 $-COR$

2 基(基中、 R^2 は水素原子、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基、又はアミノ基を表す)、 $-OCOR^3$ 基(基中、 R^3 は、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～30のアルキル基、置換もしくは未置換の直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数2～30のアルケニル基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアラルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基を表す)を表し、さらに $X^1 \sim X^{16}$ のうち、隣接する基及び各基の置換基は、互いに結合して、置換もしくは未置換の炭素環を形成していてもよい。

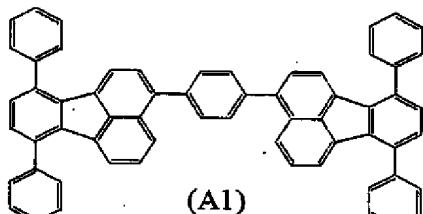
【0009】本発明の有機EL素子は、一対の電極間に、少なくとも発光層を有する単層又は複数層からなる有機化合物膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物膜の少なくとも一層が前記新規炭化水素化合物を含有する。前記発光層が、前記新規炭化水素化合物を含有することが好ましい。また、電子注入層又は正孔注入層が前記新規炭化水素化合物を含有することも好ましい。前記発光層と電極との間に無機化合物層を設けても良い。前記発光層に、発光中心として縮合多環芳香族誘導体を含有するとさらに好ましい。前記新規炭化水素化合物を、有機化合物膜の少なくとも一層に含有させると耐熱性及び発光効率が向上するのは、フルオランテン構造の蛍光性が高く、さらに上記一般式(1)の化合物において、 $n = 2 \sim 4$ とすることで、該化合物のガラス転移温度が高くなるからである。

【0010】以下に、本発明の新規炭化水素化合物の代表例(A1)～(A24)を例示するが、本発明はこれらの代表例に限定されるものではない。

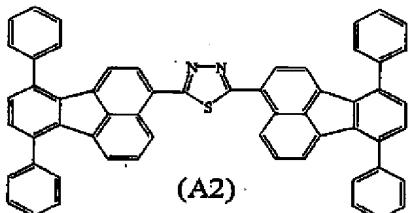
【0011】

【化3】

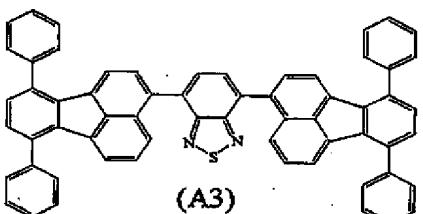
7



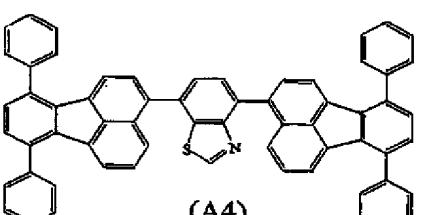
(A1)



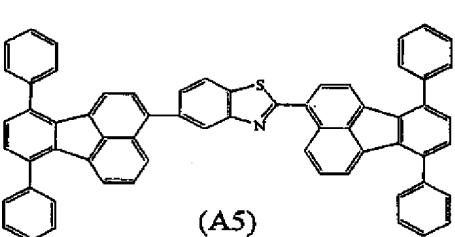
(A2)



(A3)



(A4)

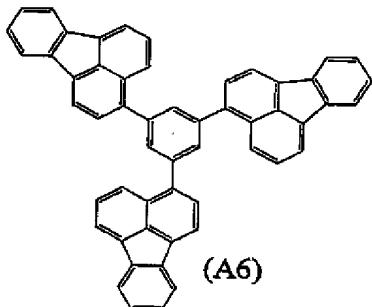


(A5)

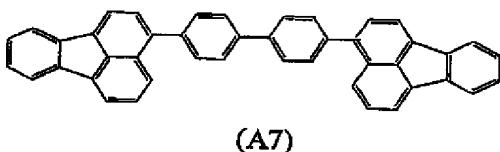
【0012】

【化4】

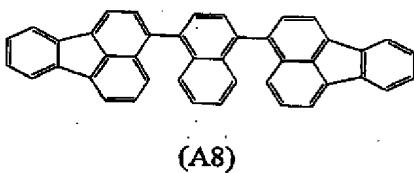
8



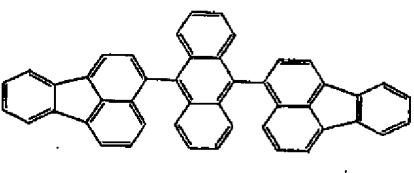
(A6)



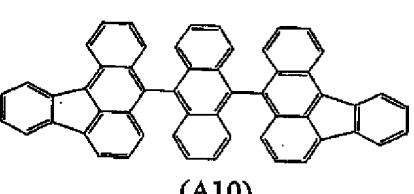
(A7)



(A8)



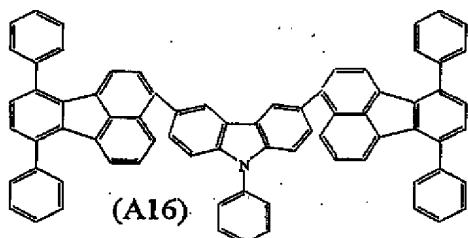
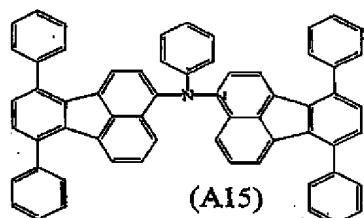
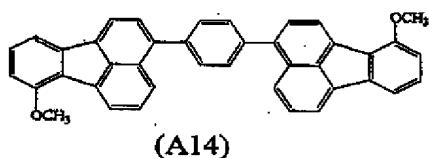
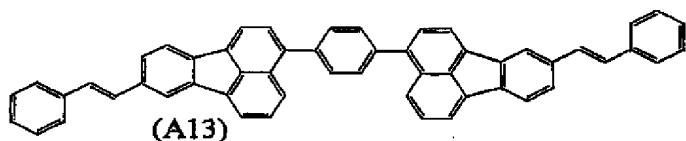
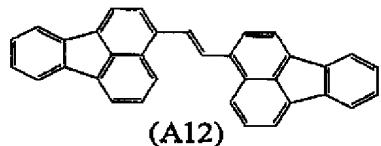
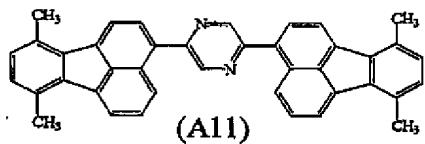
(A9)



(A10)

【0013】

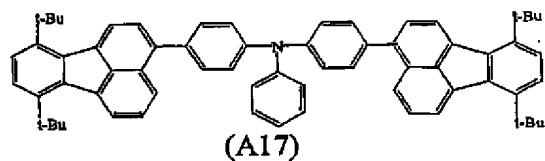
【化5】



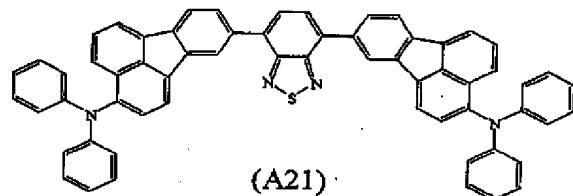
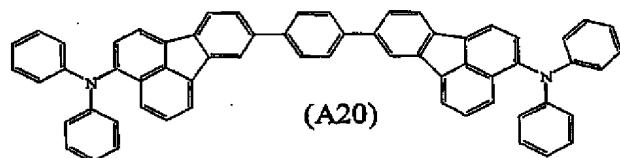
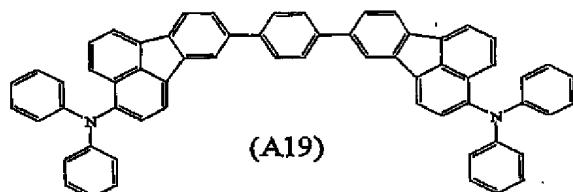
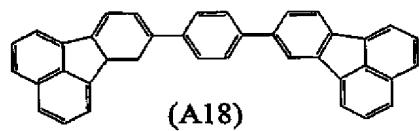
【0014】

* * 【化6】

1 1



1 2

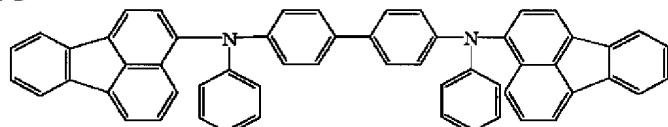


【0015】

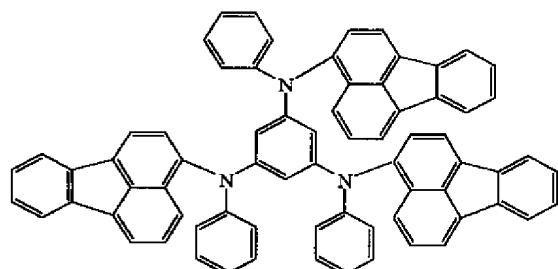
* * 【化7】

13

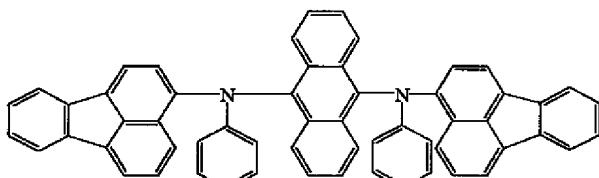
14



(A 2 2)



(A 2 3)



(A 2 4)

【0016】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に单層もしくは多層の有機化合物膜を形成した素子である。单層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送するために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、(陽極／正孔注入層／発光層／陰極)、(陽極／発光層／電子注入層／陰極)、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)の多層構成で積層したものがある。

【0017】発光層には、必要に応じて、本発明の新規炭化水素化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この新規炭化水素化合物の好ましい使用法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度0.5～50重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度1～20重量%である。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要*

*があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機化合物膜もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0018】前記新規炭化水素化合物と共に有機化合物膜に使用できる発光材料またはホスト材料としては、縮合多環芳香族があり、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、ルブレン及びそれらの誘導体がある。さらに、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラ

フェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチル、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-フェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミン、N,N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、C₁A₁Pc、C₁GaPc、C₁InPc、C₁SnPc、C₁₂SiPc、(HO)₂A₁Pc、(HO)₂GaPc、VOP

c、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0021】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

【0022】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(オクレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-

ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、発光層と電極との間に無機化合物層を電荷注入性向上のために設けてもよい。

このような無機化合物層としては、アルカリ金属化合物(フッ化物、酸化物など)、アルカリ土類金属化合物などがあり、具体的にはLiF、Li₂O、BaO、SrO、BaF₂、SrF₂などが挙げられる。

【0024】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NEESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリビロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0025】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保されるように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルファン、テトラフルオロエチレン-パーコーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニ

ルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0026】本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンドルコーティング、ディップティング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0027】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリビロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

【0028】本発明の有機EL素子は、例えば壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

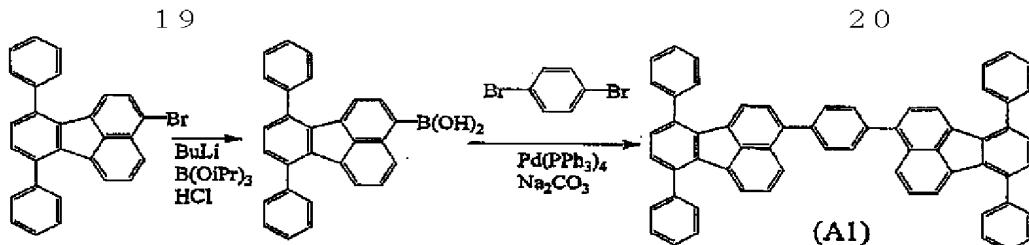
【0029】

【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1(化合物(A1))

以下に示す反応経路によって化合物(A1)を製造した。

【化8】



【0030】(1) 7, 10-ジフェニルフルオランテ
ン-3-ボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、3-ブロモ-7, 10-ジフェニルフルオランテン(25g, 58mmol)を無水エーテル(150ml)に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-35°Cに冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/1, 43ml, 65mmol)を滴下し、-20°Cで1時間攪拌した。反応混合物を-70°Cに冷却し、トリイソプロピロキシラン(37ml, 0.16mol, 2.8eq)の無水エーテル溶液(30ml)を加えて、-65°Cで1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に10%塩酸水溶液(150ml)を加えて室温で1時間攪拌後、有機層を分取し、飽和食塩水(50ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して得られた固体をヘキサンで洗浄して白色固体(19g, 48mmol, 収率83%)を得た。

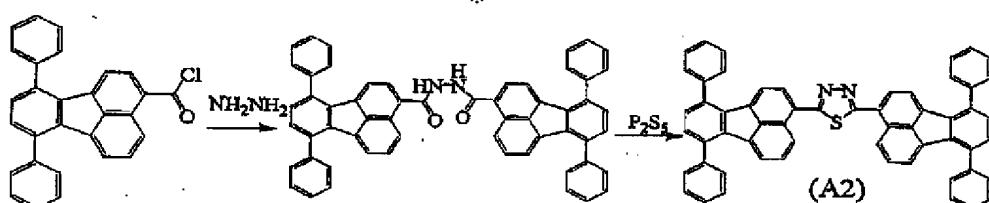
【0031】(2) 1, 4'-ビス(3-(7, 10-
ジフェニル)フルオランテニル)ベンゼン(A1)の合
成

* アルゴン雰囲気下、7, 10-ジフェニルフルオランテ
ン-3-ボロン酸(18g, 45mmol, 2.8eq)、1, 4-ジブロ
10 モベンゼン(3.8g, 16mmol)、テトラキス(トリフェニル
ホスフィン)パラジウム(0)(0.37g, 0.32mmol, 2%Pd)を
トルエン(200ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(10
g, 94mmol, 5.8eq/48ml)を加えて10時間還流し、一晩放
置した。反応混合物をろ別し、水、メタノール、アセト
ンで洗浄して灰色固体(11g, 14mmol, 収率88%)を得、さ
らに昇華精製により黄色固体(9.1g, 11mmol)を得た。得
られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトン
NMRスペクトル及びFD-MS(フィールドディソブ
ーションマススペクトル)の測定により化合物(A1)
であることが確認された。

【0032】合成例2(化合物(A2))

以下に示す反応経路によって化合物(A2)を製造し
た。

【化9】



【0033】(1) N, N'-ビス(7, 10-ジフェ
ニル-3-フルオラントイル)ヒドラジンの合成
フラスコ中で、ヒドラジンサルフェート(2.2g, 17mmol)
を蒸留水(40ml)に加え、さらに水酸化ナトリウム(1.5g,
38mmol)を溶かした水溶液を氷浴で冷やしながら攪拌す
る。次に水酸化ナトリウム(1.6g, 40mmol)を蒸留水(30
ml)に溶かし、7, 10-ジフェニル-3-フルオラント
イルクロライド(15g, 36mmol)を加えた溶液を前記フラス
コ中に1時間かけて滴下した。さらに、10°Cで2時間攪
拌した後、ろ過して白色の残さを得た。この残さを50%
含水アセトンで洗浄し、再びろ過、乾燥して白色固体
(8.7g, 11mmol, 収率65%)を得た。

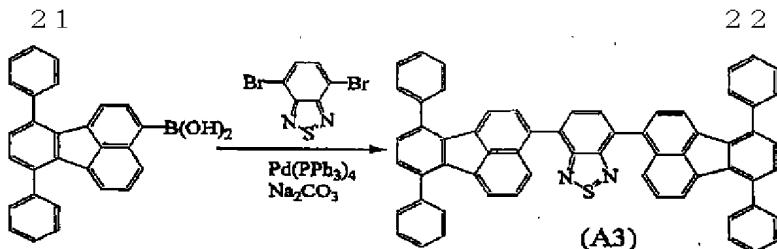
【0034】(2) 2, 5-ビス(3-(7, 10-ジ
フェニル)フルオランテニル)-1, 3, 4-チアジア
ゾール(A2)の合成

* アルゴン雰囲気下、オスフォラベンタスルフィド(3.2
g, 14mmol)、N, N'-ビス(7, 10-ジフェニル-
3-フルオラントイル)ヒドラジン(8.7g, 11mmol)を無
水クロロホルム(50ml)に加え40時間還流した。その
後、10%水酸化カリウム水溶液(50ml)で2回洗浄後、蒸
留水でさらに2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、溶
媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製して黄色
結晶(4.0g, 5.0mmol, 収率45%)を得た。得られた結晶は、
400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペク
トル及びFD-MSの測定により化合物(A2)である
ことが確認された。

【0035】合成例3(化合物(A3))

以下に示す反応経路によって化合物(A3)を製造し
た。

【化10】



【0036】(1) 4, 7-ビス(3-(7, 10-ジフェニル)フルオランテニル)-2, 1, 3-ベンゾチアゾール(A3)の合成

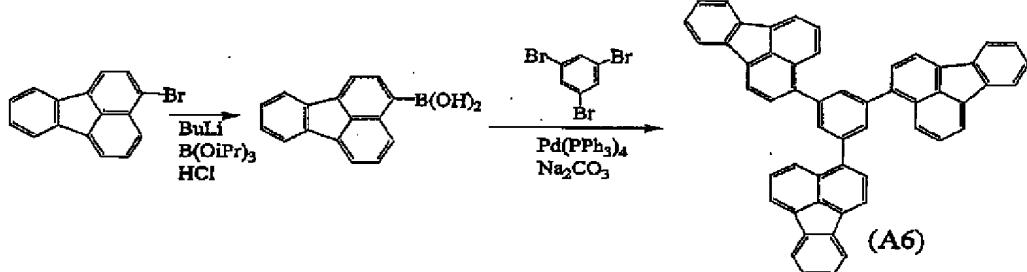
アルゴン雰囲気下、7, 10-ジフェニルフルオランテニ-3-ボロン酸(18g, 45mmol, 2.8eq)、4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾチアゾール(4.7g, 16mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.37g, 0.32mmol, 2%Pd)をトルエン(200ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(10g, 94mmol, 5.8eq/48ml)を加えて10時間還流し、一晩放置した。反応混合物をろ別し、*

*水、メタノール、アセトンで洗浄し、カラムクロマトグラフィーで精製して、やまぶき色固体(9.7g, 12mmol, 収率72%)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A3)であることが確認された。

【0037】合成例4(化合物(A6))

以下に示す反応経路によって化合物(A6)を製造した。

【化11】



【0038】(1) フルオランテニ-3-ボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、3-ブロモフルオランテン(15g, 53mmol)を無水エーテル(120ml)に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-35°Cに冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/1, 38ml, 58mmol)を滴下し、-20°Cで1時間攪拌した。反応混合物を-70°Cに冷却し、トリイソプロポキシシラン(28ml, 0.12mol, 2.3eq)の無水エーテル溶液(25ml)を加えて、-65°Cで1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に10%塩酸水溶液(120ml)を加えて、室温で1時間攪拌後、有機層を分取し、飽和食塩水(40ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して得られた固体をヘキサンで洗浄して白色固体(11g, 45mmol, 収率85%)を得た。

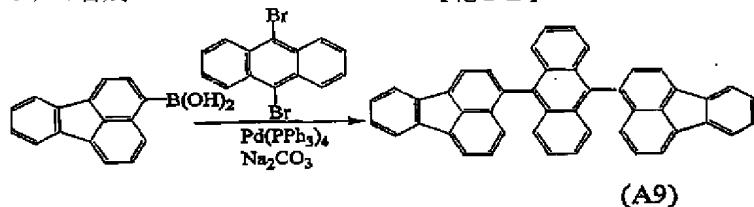
【0039】(2) 1, 3, 5-トリス(3-フルオランテニル)ベンゼン(A6)の合成

*アルゴン雰囲気下、フルオランテニ-3-ボロン酸(10g, 41mmol, 3.8eq)、1, 3, 5-トリブロモベンゼン(3.5g, 11mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.29g, 0.25mmol, 2.3%Pd)をトルエン(150ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(9g, 86mmol, 7.8eq/43ml)を加えて10時間還流し、一晩放置した。反応混合物をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して灰色固体(6.5g, 9.6mmol, 収率87%)を得、さらに昇華精製により黄色固体(4.3g, 6.4mmol)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A6)であることが確認された。

【0040】合成例5(化合物(A9))

以下に示す反応経路によって化合物(A9)を製造した。

【化12】

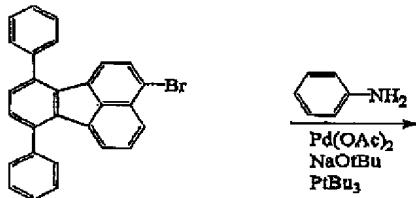


【0041】(1) 9, 10-ビス(3-フルオランテニル)アントラセン(A9)の合成

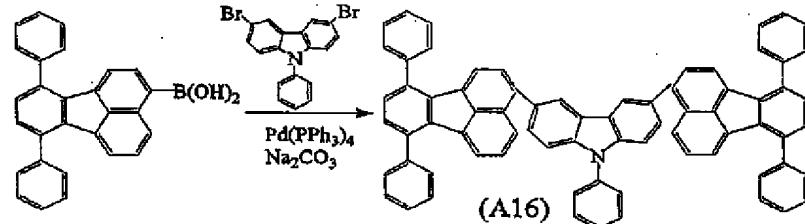
★アルゴン雰囲気下、フルオランテニ-3-ボロン酸(10g, 41mmol, 2.2eq)、9, 10-ジブロモアントラセン(6.

23

3g, 19mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.44g, 0.38mmol, 2%Pd)をトルエン(150ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(8.6g, 82mmol, 4.4eq/40ml)を加えて10時間還流し、一晩放置した。反応混合物をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して灰色固体(10g, 17mmol, 収率91%)を得、さらに昇華精製により黄色固体(8.4g, 14mmol)を得た。得られた固体は、4*



【0043】(1) N,N'-ビス(3-(7,10-ジフェニル)フルオランテニル)アニリン(A15)の合成
アルゴン雰囲気下、3-ブロモ-7,10-ジフェニルフルオランテン(5g, 12mmol)、酢酸パラジウム(2)(0.06g, 0.3mmol)、トリエチルチルホスフィン(0.23g, 1.1mmol)、t-ブリトキシナトリウム(1.6g, 16mmol)、アニリン(0.5g, 6mmol)を無水トルエン(50ml)に加え、30分室温で攪拌後、7時間還流した。析出した結晶をろ別し、トルエン、水で洗浄後、減圧乾燥して黄色固体を得た。さ

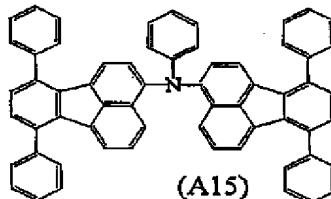


【0045】(1) 3,6-ビス(3-(7,10-ジフェニル)フルオランテニル)-9-フェニルカンパゾール(A16)の合成

アルゴン雰囲気下、7,10-ジフェニルフルオランテン-3-ボロン酸(9g, 22mmol, 2.4eq)、3,6-ジブロモ-9-カンパゾール(3.7g, 9.2mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.21g, 0.18mmol, 1.2%Pd)をトルエン(100ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(6.9g, 65mmol, 7.0eq/33ml)を加えて14時間還流し、一晩放置した。反応混合物をろ別し、水、メタノールで洗浄し、アセトンで洗浄し、カラムクロマトグラフィーで精製して、淡黄色固体(8.1g, 8.5mmol, 収率92%)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A16)であることが確認された。

【0044】合成例7(化合物(A16))
以下に示す反応経路によって化合物(A16)を製造した。

【化13】

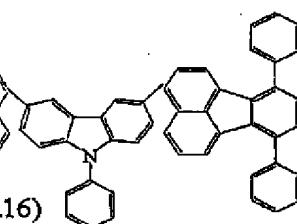


さらにカラムクロマトグラフィーで精製して、淡黄色固体(4.5g, 5.7mmol, 収率96%)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A15)であることが確認された。

【0044】合成例7(化合物(A16))

以下に示す反応経路によって化合物(A16)を製造した。

【化14】

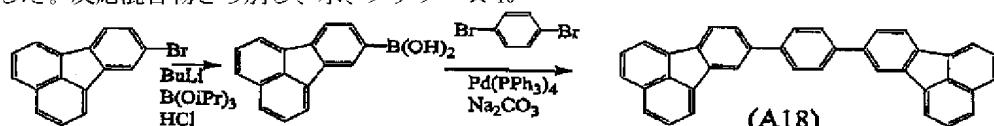


★ル、アセトンで洗浄し、カラムクロマトグラフィーで精製して、淡黄色固体(8.1g, 8.5mmol, 収率92%)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A16)であることが確認された。

【0046】合成例8(化合物(A18))

以下に示す反応経路によって化合物(A18)を製造した。

【化15】



【0047】(1) フルオランテン-8-ボロン酸の合成

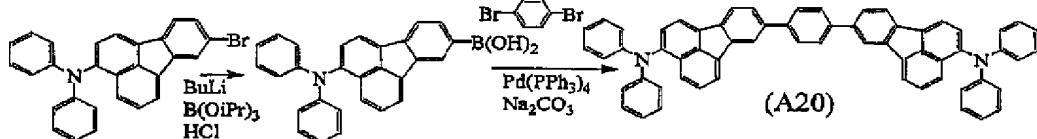
アルゴン雰囲気下、8-ブロモフルオランテン(15g, 53mmol)を無水エーテル(120ml)に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-35°Cに冷却した。これにn-ブチルリ

☆チウム/ヘキサン溶液(1.50mol/1,38ml, 58mmol)を滴下し、-20°Cで1時間攪拌した。反応混合物を-70°Cに冷却し、トリイソプロポキシシラン(28ml, 0.12mol, 2.3eq)の無水エーテル溶液(25ml)を加えて、-65°Cで1時間、室温で2時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に10%

塩酸水溶液(120ml)を加えて室温で1時間攪拌後、有機層を分取し、飽和食塩水(40ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して得られた固体をヘキサンで洗浄して白色固体(12g, 49mmol, 収率92%)を得た。

【0048】(2) 1, 4-ビス(8-フルオランテニル)ベンゼン(A18)の合成

アルゴン雰囲気下、フルオランテン-8-ボロン酸(9g, 37mmol, 2.3eq)、1, 4-ジブロモベンゼン(3.8g, 16mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.37g, 0.32mmol, 2%Pd)をトルエン(200ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(10g, 94mmol, 5.8eq/48ml)を*



【0050】(1) 3-N, N'-ジフェニルアミノフルオランテン-8-ボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、3-N, N'-ジフェニルアミノフルオランテン(12g, 27mmol)を無水エーテル(100ml)に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-35°Cに冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.50mol/l, 19ml, 29mmol)を滴下し、-20°Cで1時間攪拌した。反応混合物を-70°Cに冷却し、トリイソプロポキシラン(14ml, 60mmol, 2.2eq)の無水エーテル溶液(20ml)を加えて、-65°Cで1時間、室温で3時間攪拌し、一晩放置した。反応混合物に10%塩酸水溶液(100ml)を加えて室温で1時間攪拌後、有機層を分取し、飽和食塩水(36ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して得られた固体をヘキサンで洗浄して白色固体(9.2g, 23mmol, 収率85%)を得た。

【0051】(2) 1, 4-ビス(8-(3-N, N'-ジフェニルアミノ)フルオランテニル)ベンゼン(A20)の合成

アルゴン雰囲気下、3-N, N'-ジフェニルアミノフルオランテン-8-ボロン酸(9g, 22mmol, 2.2eq)、1, 4-ジブロモベンゼン(2.4g, 10mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.23g, 0.20mmol, 2%Pd)をトルエン(150ml)に懸濁し、炭酸ナトリウム水溶液(6.4g, 60mmol, 6.0eq/31ml)を加えて12時間還流し、一晩放置した。反応混合物をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して灰色固体(6.9g, 8.5mmol, 収率85%)を得、さらに昇華精製により淡黄色固体(5.2g, 6.4mmol)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A20)であることが確認された。

【0052】実施例1

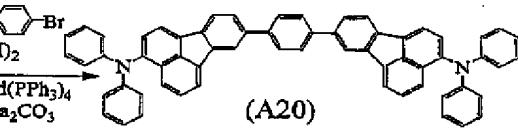
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分※50

*加えて10時間還流し、一晩放置した。反応混合物をろ別し、水、メタノール、アセトンで洗浄して灰色固体(7.4g, 15mmol, 収率94%)を得、さらに昇華精製により淡黄色固体(6.0g, 12mmol)を得た。得られた固体は、400MHz NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びFD-MSの測定により化合物(A18)であることが確認された。

【0049】合成例9(化合物(A20))

以下に示す反応経路によって化合物(A20)を製造した。

【化16】



※間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下、NPD膜)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmの上記化合物(A1)を蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下、A1q膜)を成膜した。このA1q膜は、電子注入層として機能する。この後Li(Li源: サエスグッター社製)とA1qを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてA1q: Li膜を形成した。このA1q: Li膜上に金属A1を蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧6Vで発光輝度150cd/m²、最大発光輝度43000cd/m²、発光効率3.0cd/Aの青色発光が得られた。

【0053】実施例2～8

実施例1において、化合物(A1)の代わりに表1に示す化合物を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、直流電圧6Vで、発光輝度、発光効率、ガラス転移温度を測定し、発光色を観察し、さらに耐熱性テストとして85°Cの温度下に500時間保存した後に、初期輝度からの発光減少率を測定した。その結果を表1に示す。

【0054】比較例1

実施例1において、化合物(A1)の代わりに、7, 10-ジフェニルフルオランテン(DPF)を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、直流電圧

5Vで、発光輝度、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに耐熱性テストとして85°Cの温度下に500時間保存した後に、初期輝度からの発光減少率を測定した。その*表

*結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

1

	化合物の種類	電圧(V)	発光輝度(cd/m ²)	発光効率(cd/A)	発光色	発光減少率(%)	ガラス転移温度(%)
実施例 2	(A2)	6	130	4.5	青緑	2	>100
実施例 3	(A3)	6	131	3.7	緑	5	>100
実施例 4	(A6)	6	155	4.7	青	1	>100
実施例 5	(A9)	6	310	5.8	青	-5	>100
実施例 6	(A15)	6	320	4.1	青	-3	>100
実施例 7	(A16)	6	260	6.0	青	5	>100
実施例 8	(A18)	6	213	4.8	青	2	>100
比較例 1	DPF	5	150	2.5	青緑	短絡した	<80

【0056】表1に示したように、本発明の新規炭化水素化合物を利用した有機EL素子は、発光効率が高く、耐熱性に優れている。これは、本発明の新規炭化水素化合物のガラス転移温度が100°C超と高く、青色～緑色領域にわたる蛍光性を保持するためである。

【0057】実施例9

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmにNPD膜を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmのA1q及びルブレンを重量比30:1で蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのA1q膜を成膜した。このA1q膜は、電子注入層として機能する。この後Li(Li源：サエスゲッター社製)とA1qを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてA1q:Li膜を形成した。このA1q:Li膜上に金属A1を蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5.5Vで発光輝度250cd/m²、最大発光輝度93000cd/m²、発光効率12.0cd/Aと極めて高い発光効率の黄色発光が得られた。また、初期輝度を1000cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ半減寿命5000時間と極めて長かった。以上のことから、本発明の新規炭化水素化合物は、正孔輸送性の化合物として極めて優れている。

【0058】実施例10

※25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板20(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmにNPD膜を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmのA1q及びルブレンを重量比30:1で蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmの上記化合物(A3)からなる膜を成膜した。この(A3)膜は、電子注入層として機能する。この後、無機化合物膜として、膜厚1nmのLiF膜を形成した。このLiF膜上に金属A1を蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5.5Vで発光輝度250cd/m²、最大発光輝度93000cd/m²、発光効率12.0cd/Aと極めて高い発光効率の黄色発光が得られた。また、初期輝度を1000cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ半減寿命5000時間と極めて長かった。以上のことから、本発明の新規炭化水素化合物は、電子輸送性の化合物として極めて優れている。

【0059】実施例11

実施例10において、LiF膜の無機化合物膜を形成する代わりに、上記化合物(A3)とCs(セシウム)をモル比1:1で混合した電子輸送性化合物と還元性化合物との混合型電子注入層を形成した有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧4.5Vで発光輝度1020cd/m²とさらに低電圧駆動となり、最大発光輝度123000cd/m²、発光効率13.0cd/Aと極めて高い発光効率の黄色発光が得

※50

29

られた。また、初期輝度を1000cd/m²として定電流駆動して寿命試験を行ったところ半減寿命5800時間と極めて長かった。

【0060】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の

30

新規炭化水素化合物を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、耐熱性が高く、発光効率も高く、さらには長寿命である。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛けテレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C O 9 K 11/06	6 5 0	C O 9 K 11/06	6 5 0
	6 5 5		6 5 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
			D
			Z

DERWENT-ACC- 2002-399216
NO:

DERWENT-WEEK: 200243

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New hydrocarbon compounds useful as components of organic electroluminescence elements, contain fluoranthene derivative

INVENTOR: HOSOKAWA C; IWASUMI T

PATENT-ASSIGNEE: IDEMITSU KOSAN CO LTD [IDEK]

PRIORITY-DATA: 2000JP-255141 (August 25, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002069044 A	March 8, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP2002069044A	N/A	2000JP- 255141	August 25, 2000

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	H01L51/50	20060101
CIPS	C07C13/62	20060101
CIPS	C07C211/61	20060101
CIPS	C09K11/06	20060101
CIPS	H05B33/14	20060101
CIPS	H05B33/22	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002069044 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Hydrocarbon compounds of specific formula (1) are new.

DESCRIPTION - Hydrocarbon compounds of formula (1) are new.

Xn-Ar1 (1)

Ar1 = 6-40C aromatic ring group, 6-40C arylamino, 6-60C diaminoaryl, 6-60C triaminoaryl, 3-40C heterocyclic group, or ethenylene, all optionally substituted;

X = univalent group having fluoranthene structure;

n = integer of 2-4.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for an organic electroluminescent (EL) element having an organic film consisting of a single layer or plural layers having at least one luminous layer between a pair of electrodes. At least one layer of said organic compound film contains (1).

USE - (1) are useful as components of organic electroluminescence (EL) elements (claimed).

ADVANTAGE - Present organic EL elements utilizing (1) exhibit high heat resistance, high luminescent efficiency, and long life-time. Therefore, present elements are useful as light sources for planar illuminant in wall type televisions or for back-lights in displays.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Compounds: (1) in which X is a univalent group of a compound having a structure represented by formulae (2)-(4).

X1-X16 = H, halogen, straight, branched, or cyclic 1-30C alkyl, 1-30C alkoxy, 1-30C alkylthio, 2-30C alkenyl, 2-30C alkenyloxy, 2-30C alketylthio all optionally substituted, or, 7-30C aralkyl, 7-30C aralkyloxy, 7-30C aralkylthio, 6-20C aryl, 6-20C aryloxy, 6-20C arylthio, 2-30C amino all optionally substituted, or, cyano, hydroxyl, -COOR1. Among X1-X16, adjacent groups and substituents of each group may combine with each other to form optionally substituted carbon ring;

R1 = H, optionally substituted straight, branched, or cyclic 1-30C alkyl or 2-30C alkenyl, or, optionally substituted 7-30C aralkyl, or 6-30C aryl, or, -COR2;

R2 = H, optionally substituted straight, branched, or cyclic 1-30C alkyl, or 2-30C alkenyl, or, optionally substituted 7-30C aralkyl, or 6-30C aryl, or amino, or, -OCOR3; and

R₃ = optionally substituted straight, branched, or cyclic 1-30C alkyl, or 2-30C alkenyl, or, optionally substituted 7-30C aralkyl, or 6-30C aryl.

SPECIFIC COMPOUNDS

1,4-Bis(3-(7,10-diphenyl)fluoranthenyl)benzene of formula (5).

Compound (5) formerly described in Specific Substances section, was prepared by reaction process shown by formula (6).

To 3-bromo-7,10-diphenylfluoranthene (25 g) dissolved in dry ether (150 ml) and cooled to -35 degrees C, a solution of n-butyllithium/hexane (1.50 mole/l, 43 ml) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 1 hour at -20 degrees C. Reaction mixture was cooled to -70 degrees C, mixed with a solution of triisopropoxysilane (0.16 mole, 30 ml) in dry ether, stirred for 1 hour at -65 degrees C and for 2 hours at room temperature, and allowed to stand overnight. After work-up, 7,10-diphenyl-3-boronofluoranthene was obtained as a white solid (19 g, 83%).

The obtained fluoranthene derivative (18 g), 1,4-dibromobenzene (3.8 g), and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.37 g) were suspended in toluene (200 ml), mixed with aqueous solution (5.8 eq/48 ml) of sodium carbonate (10 g), and refluxed for 10 hours. After standing overnight, the reaction mixture was filtered off, washed with water, methanol, and acetone to get a crude grey solid (11 g, 88%), which was purified by

sublimation to give a yellow solid of formula (5) (9.1 g).

TITLE-TERMS: NEW HYDROCARBON COMPOUND USEFUL COMPONENT ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT CONTAIN FLUORANTHENE DERIVATIVE

DERWENT-CLASS: E14 L03 U11 U12 U14 X26

CPI-CODES: E24-A05; L03-G05F;

EPI-CODES: U11-A15B; U12-B03C; U14-J02D2;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M4 *01*
Fragmentation Code G016 G020 G029
G111 G400 G499 M1 M112 M119 M280
M320 M414 M510 M520 M533 M540 M610
M710 Q454 Q613 R043 W003 W030 W335
Ring Index Numbers 04799 Specific
Compounds RA769W Registry Numbers
546398

Chemical Indexing M4 *02*
Fragmentation Code G010 G013 G019
G020 G022 G029 G113 G400 G499 M1
M112 M119 M280 M320 M414 M510 M520
M533 M540 M610 M710 Q454 Q613 R043
W003 W030 W335 Ring Index Numbers
04799 Specific Compounds RA769R
Registry Numbers 546392

Chemical Indexing M4 *03*
Fragmentation Code G010 G013 G019
G020 G021 G029 G113 G400 G499 H1
H103 H142 M1 M112 M119 M121 M122
M129 M143 M149 M280 M320 M414 M510
M520 M533 M540 M710 Q454 Q613 R043
W003 W030 W335 Ring Index Numbers

04799 Specific Compounds RA76A1
Registry Numbers 546403

Chemical Indexing M4 *04*
Fragmentation Code G013 G021 G029
G111 G400 G499 M1 M112 M119 M280
M320 M414 M510 M520 M533 M540 M610
M710 Q454 Q613 R043 W003 W030 W335
Ring Index Numbers 04799 Specific
Compounds RA76A0 Registry Numbers
546402

Chemical Indexing M4 *05*
Fragmentation Code F012 F015 F730
G010 G019 G020 G022 G029 G113 G400
G499 M1 M112 M115 M119 M280 M320
M413 M510 M521 M533 M540 M710 Q454
Q613 R043 W003 W030 W335 Ring
Index Numbers 00090 04799 Specific
Compounds RA769T Registry Numbers
546395

Chemical Indexing M4 *06*
Fragmentation Code D011 D022 D029
E100 G010 G019 G020 G022 G029 G113
G400 G499 H1 H141 H2 H201 M1 M112
M114 M119 M280 M320 M412 M511 M520
M533 M540 M710 Q454 Q613 R043 W003
W030 W335 Ring Index Numbers 04799
Specific Compounds RA769Z Registry
Numbers 546401

Chemical Indexing M4 *07*
Fragmentation Code D023 E720 G010
G019 G020 G022 G029 G113 G400 G499
M1 M112 M114 M119 M280 M320 M412
M511 M520 M533 M540 M710 Q454 Q613
R043 W003 W030 W335 Ring Index

Numbers 01067 04799 Specific
Compounds RA769U Registry Numbers
546396

Chemical Indexing M4 *08*
Fragmentation Code G020 G022 G029
G331 G400 G499 M1 M114 M119 M280
M320 M414 M510 M520 M533 M540 M610
M710 Q454 Q613 R043 W003 W030 W335
Ring Index Numbers 04799 Specific
Compounds RA65GT Registry Numbers
497300

Chemical Indexing M4 *09*
Fragmentation Code G010 G019 G020
G022 G029 G113 G400 G499 H1 H103
H141 M1 M112 M119 M122 M124 M129
M143 M280 M320 M414 M510 M520 M533
M540 M710 Q454 Q613 R043 W003 W030
W335 Ring Index Numbers 04799
Specific Compounds RA769Y Registry
Numbers 546400

Chemical Indexing M4 *10*
Fragmentation Code F010 F021 G001
G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014
G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G023 G024 G029 G030 G039 G040 G050
G111 G112 G113 G221 G299 G400 G460
G480 G499 G551 G552 G553 G561 G562
G563 G599 H100 H101 H102 H103 H141
H142 H143 H401 H402 H403 H404 H405
H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543
H594 H599 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H713 H715 H716 H721 H722 H723
J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133
J231 J232 L143 L199 M1 M112 M114
M115 M119 M122 M124 M125 M129 M132

M133 M135 M139 M141 M142 M143 M149
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M373
M391 M392 M393 M413 M414 M510 M520
M521 M532 M533 M540 M541 M542 M543
M610 M710 Q454 Q613 R043 W003 W030
W335 Ring Index Numbers 04799
06075 Markush Compounds 006368001

Chemical Indexing M4 *11*
Fragmentation Code F010 F021 G001
G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014
G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G023 G024 G029 G030 G039 G040 G050
G111 G112 G113 G221 G299 G400 G460
G480 G499 G551 G552 G553 G561 G562
G563 G599 H100 H101 H102 H103 H141
H142 H143 H401 H402 H403 H404 H405
H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543
H594 H599 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H713 H715 H716 H721 H722 H723
J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133
J231 J232 L143 L199 M1 M112 M114
M115 M119 M122 M124 M125 M129 M132
M133 M135 M139 M141 M142 M143 M149
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M373
M391 M392 M393 M413 M414 M510 M520
M521 M532 M533 M540 M541 M542 M543
M610 M710 Q454 Q613 R043 W003 W030

W335 Ring Index Numbers 04799
06075 Markush Compounds 006368002

Chemical Indexing M4 *12*
Fragmentation Code F010 F021 G001
G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014
G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G023 G024 G029 G030 G039 G040 G050
G111 G112 G113 G221 G299 G400 G460
G480 G499 G551 G552 G553 G561 G562
G563 G599 H100 H101 H102 H103 H141
H142 H143 H401 H402 H403 H404 H405
H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543
H594 H599 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H713 H715 H716 H721 H722 H723
J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133
J231 J232 L143 L199 M1 M112 M114
M115 M119 M122 M124 M125 M129 M132
M133 M135 M139 M141 M142 M143 M149
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M373
M391 M392 M393 M413 M414 M510 M520
M521 M532 M533 M540 M541 M542 M543
M610 M710 Q454 Q613 R043 W003 W030
W335 Ring Index Numbers 04799
06075 Markush Compounds 006368003

Chemical Indexing M4 *13*
Fragmentation Code F010 F021 G001
G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014
G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G023 G024 G029 G030 G039 G040 G050
G111 G112 G113 G221 G299 G400 G460
G480 G499 G551 G552 G553 G561 G562

G563 G599 H100 H101 H102 H103 H141
H142 H143 H401 H402 H403 H404 H405
H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543
H594 H599 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H713 H715 H716 H721 H722 H723
J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133
J231 J232 L143 L199 M1 M112 M114
M115 M119 M122 M124 M125 M129 M132
M133 M135 M139 M141 M142 M143 M149
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M373
M391 M392 M393 M413 M414 M510 M520
M521 M532 M533 M540 M541 M542 M543
M610 M710 Q454 Q613 R043 W003 W030
W335 Ring Index Numbers 04799
06075 Markush Compounds 006368004

Chemical Indexing M4 *14*
Fragmentation Code F010 F021 G001
G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014
G015 G016 G017 G019 G020 G021 G022
G023 G024 G029 G030 G039 G040 G050
G111 G112 G113 G221 G299 G400 G460
G480 G499 G551 G552 G553 G561 G562
G563 G599 H100 H101 H102 H103 H141
H142 H143 H401 H402 H403 H404 H405
H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543
H594 H599 H600 H608 H609 H641 H642
H643 H713 H715 H716 H721 H722 H723
J011 J012 J013 J014 J131 J132 J133
J231 J232 L143 L199 M1 M112 M114
M115 M119 M122 M124 M125 M129 M132
M133 M135 M139 M141 M142 M143 M149
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215

M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M373
M391 M392 M393 M413 M414 M510 M520
M521 M532 M533 M540 M541 M542 M543
M610 M710 Q454 Q613 R043 W003 W030
W335 Ring Index Numbers 04799
06075 Markush Compounds 006368005

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-112678

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2002-313107